

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

10/552603

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
21. Oktober 2004 (21.10.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/090069 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09K 15/00,
C09D 7/12

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/TB2004/001172

(22) Internationales Anmeldedatum:
1. April 2004 (01.04.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
03007900.8 7. April 2003 (07.04.2003) EP(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): CLARIANT INTERNATIONAL LTD [CH/CH];
Rothausstrasse 61, CH-4132 Muttenz 1 (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BECHTOLD, Karl
[DE/DE]; Baslerstrasse 2, 79418 Schliengen (DE).(74) Anwalt: DÜNNWALD, Dieter; Clariant International
Ltd, Rothausstrasse 61, CH-4132 Muttenz 1 (CH).(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.(54) Title: HIGHLY CONCENTRATED, STORAGE STABLE AQUEOUS DISPERSIONS FOR STABILISING COATINGS AND
GLAZES(54) Bezeichnung: HOCHKONZENTRIERTE, LAGERSTABILE WÄSSRIGE DISPERSIONEN ZUR STABILISIERUNG VON
LACKEN UND LASUREN(57) Abstract: Highly concentrated, storage stable aqueous dispersions of a light stabiliser or of a mixture of a light stabiliser with
an antioxidant contain more than 47 % by weight active substance, at least one non-ionic crosslinking agent as dispersing agent and a
polyglycol as solubiliser, as well as 0.2 to 5 % by weight oleic acid as fluidising agent. Other components may be anionic crosslinking
agents and biocides. The claimed dispersions can be easily incorporated into coating masses, such as an aqueous dispersion, an
aqueous emulsion or an aqueous solution of a binder based on crosslinkable alkyd resin, acrylic resin, polyester resin or polyurethane
resin.(57) Zusammenfassung: Hochkonzentrierte, lagerstabile wässrige Dispersionen eines Lichtschutzmittels oder eines Gemisches ei-
nes Lichtschutzmittels und eines Antioxidants, mit einem Aktivstoffgehalt von mehr als 40 Gew.% und einer Viskosität von 0,01
bis 2 Pa s, die zumindest ein nichtionisches Netzmittel als Dispergator und ein Polyglykol als Lösungsvermittler enthalten. Weitere
Bestandteile können Ölsäure, ein anionisches Netzmittel und ein Biozid sein. Diese Dispersionen lassen sich einfach in Lackmassen,
z.B. eine wässrige Dispersion, eine wässrige Emulsion oder eine wässrige Lösung eines Bindemittels auf der Basis von vernetzbarem
Alkyd-Harz, Acryl-Harz, Polyester-Harz oder Polyurethan-Harz einarbeiten.

WO 2004/090069 A1

HOCHKONZENTRIERTE, LAGERSTABILE WÄSSRIGE DISPERSIONEN ZUR STABILISIERUNG VON LACKEN UND LASUREN

- 5 Öffentliche Meinung und Gesetzgebung stellen an die Verarbeiter von Lacken in zunehmendem Masse die Forderung, die Emissionen von Lösemitteln zu verringern. Diese Auflagen werden mit der erhöhten Umweltbelastung einerseits und den arbeitshygienischen Gegebenheiten andererseits begründet. Wässrige Beschichtungsstoffe haben sich in den letzten Jahren eine stetig wachsende Position im Markt erobert. Die
- 10 kataphoretische Tauchgrundierung und der Wasserfüller sind inzwischen Stand der Technik bei der Lackierung von Personenwagen. Wasserbasislacke haben in den letzten Jahren die Bandfreigabe erhalten und sogar Wasserklarlacke werden inzwischen bereits am Band eingesetzt. Selbst die Transportversiegelungen und Schutzwachse erfolgen heute schon auf wässriger Basis. Auch in den Bereichen der
- 15 Beschichtung von Anbauteilen aus Kunststoffen oder Metall, der Beschichtung von Land- und Baumaschinen, Büromöbeln, elektrischen oder elektronischen Geräten, Regalteilen, Leuchten usw. werden heute schon Wasserlacke eingesetzt.
- Wasserbasierende Lacksysteme und Lasuren bei denen entweder wasserlösliche
- 20 Bindemittel oder wasserverdünnbare Bindemittel oder eine Kombination aus wasserlöslichen und wasserverdünnbaren Bindemitteln eingesetzt werden, sind in der Regel nur mit von Natur aus flüssigen Stabilisatoren mischbar. Der grösste Teil der kommerziell erhältlichen Stabilisatoren jedoch ist fest, pulverförmig und in Wasser unlöslich bzw. schwerlöslich.
- 25 Flüssige Präparate, Lösungen oder Dispersionen, weisen gegenüber den Pulverformen zusätzlich eine Reihe von Vorteilen auf, wie beispielsweise keine Staubentwicklung bei der Handhabung, keine Benetzungsprobleme durch Klumpenbildung und nicht zuletzt eine leichte Dosierbarkeit in automatischen Anlagen. Die Haltbarkeit von Flüssigprä-
- 30 parationen ist jedoch bei der Lagerung über längere Zeiträume oft nur unbefriedigend und so ist oftmals die Bildung von Agglomeraten oder eines Sediments zu beobachten. Nicht hinreichend dispergierte Partikel sind oft die Ursache für häufig vorkommende Verstopfungen in automatisierten Dosier- und Mischsystemen.
- 35 Alle organischen Materialien, seien es natürliche oder synthetische, müssen normalerweise gegen den Abbau durch Umwelteinflüsse und UV-Licht durch Zugabe von

Stabilisatoren, insbesondere durch die Zugabe von Lichtschutzmitteln und Antioxidantien geschützt werden.

Wässrige Dispersionen von Lichtschutzmitteln, insbesondere von UV-Absorbern, sind schon seit längerem bekannt. Ihre Verwendung ist hauptsächlich beim Färben von Synthesefasern insbesondere Polyesterfasern oder säuremodifizierten Polyesterfasern Stand der Technik. Die Konzentrationen der in den entsprechenden Handelsformen vorliegenden Aktivkomponenten liegt meist im Bereich von deutlich unter 40 Gewichtsprozent. Daneben zeigt sich häufig, dass die Lagerstabilität der Dispersion nicht ausreichend ist, was sich durch Sedimentation der Aktivstoffe bemerkbar macht.

EP 225287 beschreibt Präparationen für Färbebäder bei denen als weitere Zusätze zur Stabilisierbarkeit elektrolytempfindliche Verdickungsmittel enthalten um einen bestimmten Viskositätsbereich einhalten zu können.

EP 345219 beschreibt wässrige Dispersionen von 2-(2'-Hydroxyphenyl-)benzotriazolen zur Verbesserung der Lichtechtheit von Färbungen auf Synthesefasern. Als Zusatz wird ein saurer Ester oder dessen Salz eines Alkylendioxyadduktes gefordert.

EP 354174 beschreibt wässrige Zusammensetzungen von 2-(2'-Hydroxyphenyl-)benzotriazolen zur Verbesserung der Lichtechtheit von Färbungen auf synthetischen Fasermaterialien insbesondere Polyesterfasern oder säuremodifizierten Polyesterfasern. Die Präparationen enthalten als weitere Komponente ein Kondensationsprodukt einer nicht etherverbrückten aromatischen Sulfonsäure und Formaldehyd.

EP 468921 beschreibt die Darstellung einer wässrigen Zubereitung von o-Hydroxyphenyl-triazinen zur Verbesserung der Lichtechtheit von Färbungen auf synthetischen Fasermaterialien insbesondere Polyesterfasern.

EP 474595 beschreibt wässrige Dispersionen von speziell substituierten 2-(2'-Hydroxyphenyl-)benzotriazolen alleine oder in einem Gemisch mit einem Benzophenon zur Verwendung beim Färben von synthetischen Fasermaterialien insbesondere Polyesterfasern oder säuremodifizierten Polyesterfasern.

EP 490819 beschreibt die wässrige Präparation eines Gemisches aus einer Benzotriazol-verbindung und einer 2-Hydroxybenzophenonverbindung zur Verwendung beim

Färben von synthetischen Fasermaterialien insbesondere Polyesterfasern oder säure-modifizierten Polyesterfasern.

5 EP 820978 beschreibt die Behandlung von Textilmaterialien zur Verbesserung der Lichtstabilität mit wässrigen Zubereitungen von 2-Hydroxybenzophenonverbindungen.

DE-OS 3511924 beschreibt wässrige Zubereitungen sterisch gehinderter Amin-Lichtschutzmittel (HALS) für den Einsatz im Lackbereich die im allgemeinen 5 bis 50 Gew.%, vorzugsweise 15 bis 40 Gew.% HALS und 2 bis 30 Gew.%, vorzugsweise 3
10 bis 20 Gew.% eines nichtionischen Dispergators enthalten. Der beispielhaft verwendete Aktivstoffgehalt beträgt 32 Gew.%.

Die nach dieser Offenlegungsschrift hergestellten Dispersionen, insbesondere solche mit höheren Aktivstoffgehalten sind jedoch nicht ausreichend lagerstabil um eine längere Lagerzeit ohne Qualitätseinbussen zu gewährleisten.

15 GB 2 187 746 offenbart stabile wässrige Dispersionen von 2-(2'-hydroxyphenyl)-benzotriazolen (UV-Absorber) mit einem Aktivstoffgehalt von 20 bis 45 Gew.% und 7 bis 15 Gew.% eines nicht-ionischen Dispergators. Die Partikelgrösse des UV-Absorbers ist bevorzugt <1µm. Die beispielhaft verwendeten Aktivstoffgehalte betragen 40 Gew.%.

20 DE-OS 19946519 offenbart sehr allgemein wässrige Dispersionen zur Stabilisierung von Kunststoffdispersionen, sowie ein Verfahren zu deren Herstellung. Der Aktivstoffgehalt (phenolisches Antioxidants) ist von 0,1 bis 59,9 Gew.% definiert, der Anteil an Grenzflächenaktiven Substanzen zur Dispergierung von 0,5 bis 15 Gew.%.

25 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es die Lagerstabilität von hochkonzentrierten wässrigen Dispersionen eines Lichtschutzmittels oder eines Gemisches eines Lichtschutzmittels und eines Antioxidants zu verbessern.

30 Die Aufgabe wird erfindungsgemäss gelöst durch wässrige Dispersionen eines Lichtschutzmittels oder eines Gemisches eines Lichtschutzmittels und eines Antioxidants, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Aktivstoffgehalt von mehr als 47 Gew.% aufweisen und zumindest ein nichtionisches Netzmittel als Dispergator und ein Polyglykol als Lösungsvermittler, sowie 0,2 bis 5 Gew.% Ölsäure als Fließverbesserer
35 enthalten.

Die Aufgabe wird weiter auch von einem Verfahren zur Stabilisierung wässriger Dispersionen unter Verwendung der oben genannten Komponenten gelöst.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Dispersionen einzelner oder in
5 Gemischen vorliegender Lichtschutzmittel und Antioxidantien und ihre Verwendung bei der Stabilisierung von Lacken und Lasuren, insbesondere von wasserbasierenden Basislacken, Klarlacken und Lasuren. Die Erfindung betrifft insbesondere lagerstabile wässrige Präparationen von in Wasser schwerlöslichen bis unlöslichen Feststoffen, die
10 als Lichtschutzmittel oder Antioxydantien eingesetzt werden, mit einer Teilchengrösse D_{50} kleiner als $5\mu\text{m}$ zur Stabilisierung wasserbasierender Lacksysteme und Lasuren. Bevorzugt weisen die Aktivstoffe eine Partikelgrösse von $D_{50} = 0,5\text{-}2\mu\text{m}$ und $D_{90} < 3,5\mu\text{m}$ auf.

Die Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass die hochkonzentrierten, lagerstabilen
15 wässrigen Dispersionen einen Aktivstoffgehalt von mehr als 47 Gew.%, bevorzugt 47-57 Gew.%, besonders bevorzugt 47-54 Gew.% und ganz besonders bevorzugt von mehr als 50 und bis zu 54 Gew.% aufweisen.

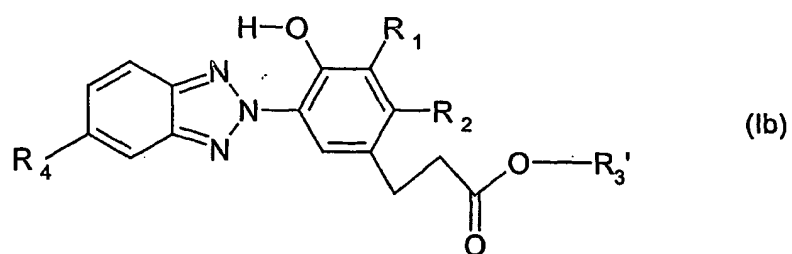
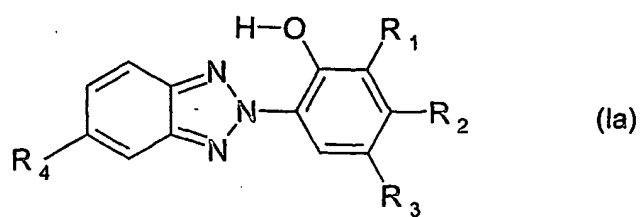
Die erfindungsgemässen hochkonzentrierten, wässrigen Dispersionen enthalten 0.2 -
20 5.0 Gew.% Ölsäure als Fliessverbesserer, damit eine entsprechende Viskosität ohne zu grosse Verdünnung gewahrt bleibt. Bevorzugt werden Mengen von 0.2 - 4.0 Gew.% und besonders bevorzugt von 0.2 - 3.0 Gew.% eingesetzt.

Die wässrigen Dispersionen weisen bevorzugt eine Viskosität von 0,01 bis 2 Pa s auf.
25

Bevorzugt enthalten die erfindungsgemässen hochkonzentrierten, wässrigen Dispersionen neben nichtionischen Netzmittel auch ein anionisches Netzmittel, was eine optimale Dispergierung der Aktivstoffe erlaubt und damit eine verbesserte Lagerstabilität gewährt.

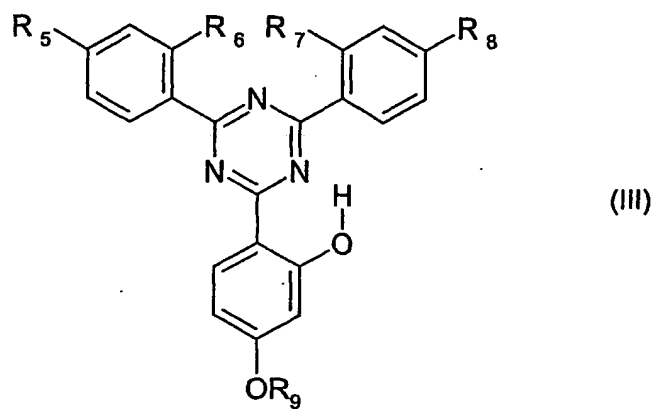
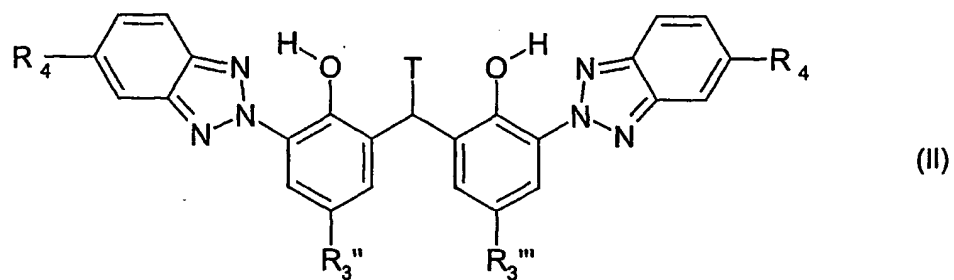
30 Das Lichtschutzmittel oder das Gemisch eines Lichtschutzmittels und eines Antioxidants gemäss der Erfindung sollte einen Schmelzpunkt von mindestens 35°C aufweisen, damit sie bei der Verarbeitung zu wässrigen Dispersionen, die häufig bei erhöhter Temperatur stattfindet, nicht schmelzen.

35 Bevorzugte Lichtschutzmittel sind die Produkte mit den Formeln I bis VIII

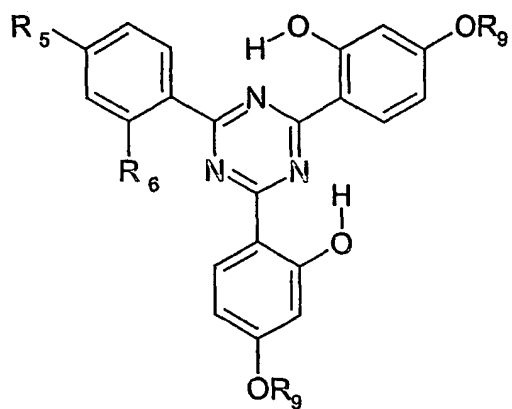


5

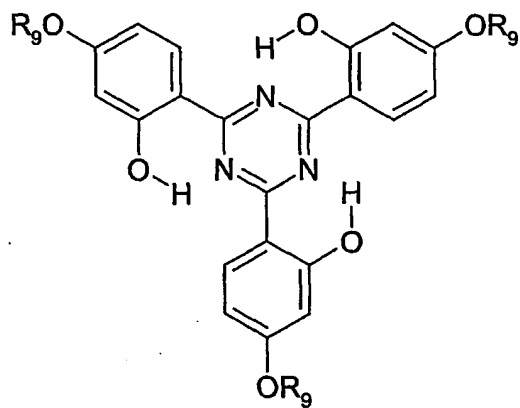
(feste Produkte wie beispielsweise in US 4853471 beschrieben)



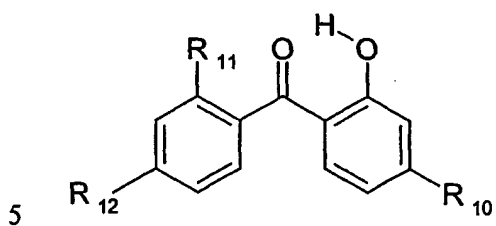
10



(IV)

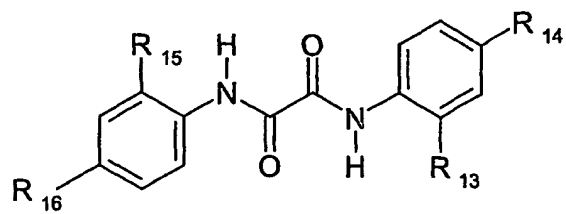


(V)

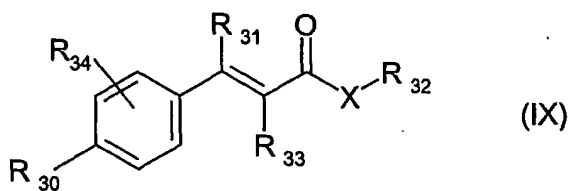
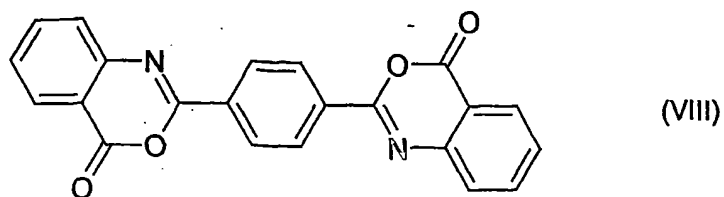


(VI)

(wie beispielsweise in EP 820 978 A1 beschrieben)



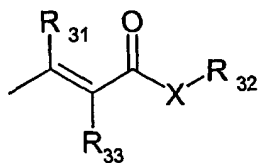
(VII)



5

worin

R_{30} H, n-Alkyl, iso-Alkyl, unsubstituiertes oder substituiertes Aryl, OR_{35} , oder ein Strukturteil

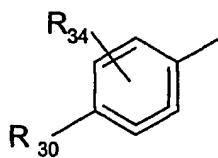


10

mit R_{35} H, n-Alkyl, iso-Alkyl, unsubstituiertes oder substituiertes Aryl,

R_{31} H, n-Alkyl, iso-Alkyl oder ein Strukturteil

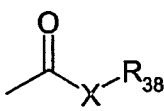
15



X -O- oder -(NR₃₆)-

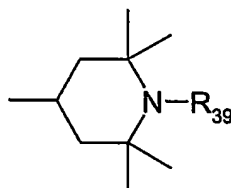
mit R_{36} = H, n-Alkyl, iso-Alkyl

20

$R_{33} = \text{H, n-Alkyl, iso-Alkyl, CN oder eine Gruppe}$  ist, wobei X wie oben beschrieben und

R_{32} und R_{38} unabhängig voneinander die folgenden Bedeutungen haben:

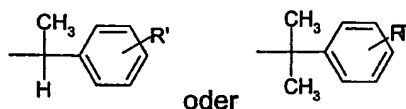
5 H, n-Alkyl, iso-Alkyl, unsubst. und subst. Aryl, oder ein Strukturteil



10 mit $R_{39} = \text{H oder C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl, C}_7\text{-C}_{18}\text{-Alkylaryl, -O-C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl oder Acetyl}$ bedeuten.

Die Symbole R_1 bis R_{16} haben die folgenden Bedeutungen:

15 R_1, R_2 und R_3 unabhängig voneinander Wasserstoff, lineares oder verzweigtes $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl; bevorzugt Methyl, sec-Butyl, tert-Butyl, tert-Amyl, tert-Octyl, Cyclohexyl oder eine Gruppe



20

worin R' für Wasserstoff oder $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ Alkyl steht.

R_4 Wasserstoff, Halogen wie Cl oder Br, Carboxy oder eine Sulfonsäure Gruppe, lineares oder verzweigtes $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ Alkyl, Cycloalkyl oder niedriges Alkoxy;

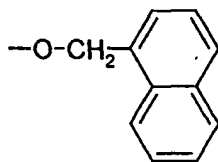
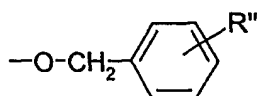
25

R_3', R_3'' und R_3''' unabhängig voneinander Wasserstoff, lineares oder verzweigtes $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl;

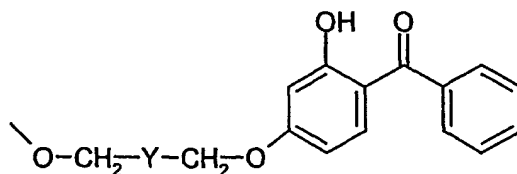
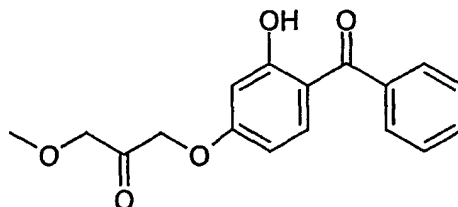
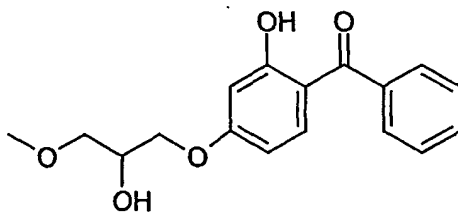
T Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ Alkyl oder eine Oxogruppe;

R_5 , R_6 , R_7 und R_8 unabhängig voneinander Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C_1 - C_8 Alkyl, unsubstituiertes oder mit niederem Alkyl substituiertes Aryl;

- 5 R_9 Wasserstoff oder eine lineare oder verzweigte, aliphatische oder cycloaliphatische Alkyl-Gruppe mit C_1 - C_{12} welche gegebenenfalls durch eine oder mehrere OH-Gruppen oder eine oder mehrere Alkoxy-Gruppen oder gemischt durch OH- und Alkoxy-Gruppen substituiert sein kann.
- 10 R_{10} OH, Alkoxy mit C_1 - C_{12} , Hydroxyethoxy oder eine Gruppe

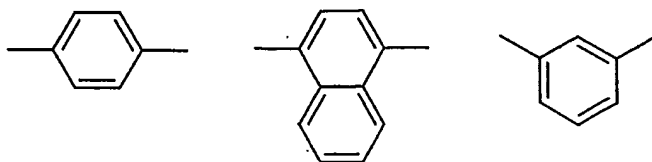


15



20

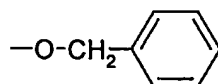
worin Y eine direkte Bindung oder eine Gruppe



und worin R" Wasserstoff, Methyl oder Methoxy ist,

- 5 R₁₁ Wasserstoff, Halogen, Cyan, C₁-C₈ Alkyl, Cycloalkyl, Alkoxy, Phenoxy, Phenyl, Hydroxy oder Hydroxyethoxy;

R₁₂ Wasserstoff, Halogen, Cyan, C₁-C₈ Alkyl, Cycloalkyl, Alkoxy, Phenoxy, Phenyl, Hydroxy oder Hydroxyethoxy oder eine Gruppe

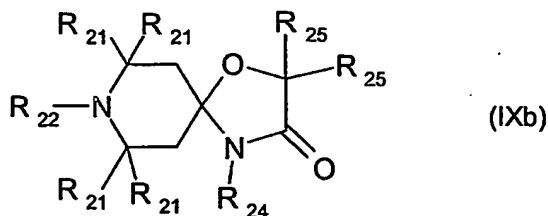
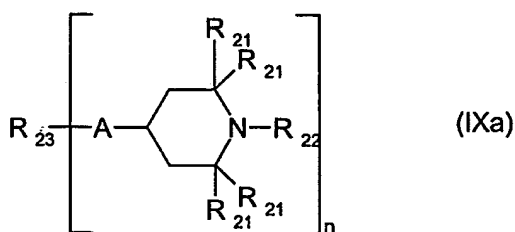


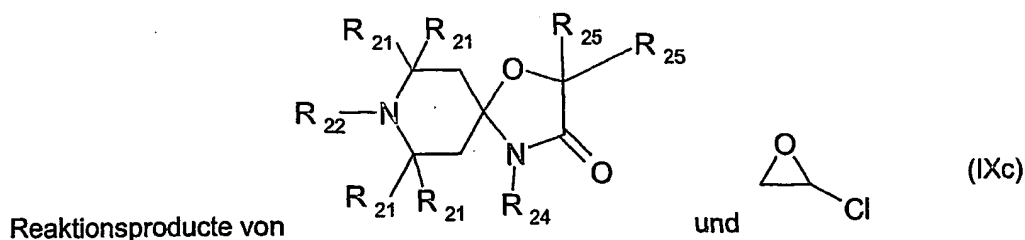
10

R₁₃, R₁₄, R₁₅ und R₁₆ gleich oder unabhängig voneinander Wasserstoff, lineares oder verzweigtes Alkyl, OH, Alkoxy.

- 15 Die sterisch gehinderte Piperidinderivate (HA(L)S) welche gemäss der Erfindung zum Einsatz gelangen, gehören der gut bekannten Gruppe von Stabilisatoren an, die bereits für die Verbesserung der Lichtechtheit oder der mechanischen Eigenschaften verwendet werden. Solche sterisch gehinderte Piperidinderivate sind z.B. solche der Formeln (IXa) - (IXc)

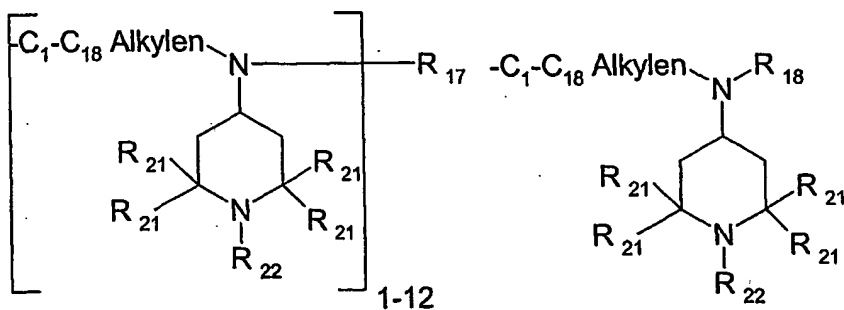
20





worin, unabhängig von einander,

- 5 A -O- oder -NR₂₀-,
 R₂₀ H, C₁-C₁₈-Alkyl oder eine der Gruppen



- 10 R₁₇ H, C₁-C₁₈-Alkyl,
 R₁₈ H, einen aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder heteroaromatischen Rest,
- R₂₁ C₁-C₁₈-Alkyl,
 15 oder jeweils zwei an dem gemeinsamen Kohlenstoffatom gebundene R₂₁ einen C₄-C₈-Cycloalkyl Rest,
- R₂₂ H oder C₁-C₁₈-Alkyl, C₇-C₁₈-Alkylaryl,
 R₂₃ H, einen n-wertigen aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder hetero-
 20 aromatischen Rest,
 R₂₄ C₁-C₁₈-Alkyl oder -C(O)-C₁-C₁₈-Alkyl;
 R₂₅ H, C₁-C₁₈-Alkyl, C₄-C₁₈-Cycloalkyl oder jeweils zwei an dem gleichen Kohlenstoffatom gebundene R₅ einen C₄-C₁₈-Cycloalkyl Rest,
 n eine ganze Zahl > 0
 25 bedeuten.

Als weiteres Additiv können die folgenden Antioxydantien in den erfindungsgemässen Dispersionen enthalten sein:

- 1.1 Alkylierte Monophenole, z.B. 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, 2-butyl-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-ethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-n-butylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-iso-butylphenol, 2,6-Di-cyclopentyl-4-methylphenol, 2,4a-Methyl-cyclohexyl-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-octadecyl-4-methylphenol, 2,4,6-Tricyclo-hexylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxymethylphenol, 2,6-Di-nonyl-4-methylphenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-undec-yl)-phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-heptadecyl-phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-tridec-yl)-phenol und Mischungen davon.
- 1.2 Alkylthiomethylphenole, z.B. 2,4-Di-octylthiomethyl-6-tert-butylphenol, 2,4-Di-octylthiomethyl-6-methylphenol, 2,4-Di-octylthiomethyl-6-ethylphenol, 2,6-Di-dodecylthiomethyl-4-nonylphenol.
- 1.3 Hydrochinone und alkylierte Hydrochinone, z.B. 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxyphenol, 2,5-Di-tert-butyl-hydrochinon, 2,5-Di-tert-amyl-hydrochinon, 2,6-Diphenyl-4-octa-decyloxyphenol, 2,6-Di-tert-butyl-hydrochinon, 2,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenylstearat, Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)adipat.
- 1.4 Tocopherole, z.B. α -Tocopherol, β -Tocopherol, γ -Tocopherol, δ -Tocopherol und Mischungen davon (Vitamin E).
- 1.5 Hydroxylierte Thiodiphenylether, z.B. 2,2'-Thio-bis(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Thio-bis(4-octylphenol), 4,4'-Thio-bis-(6-tert-butyl-3-methylphenol), 4,4'-Thio-bis-(6-tert-butyl-2-methylphenol), 4,4'-Thio-bis-(3,6-di-sec.-amylphenol), 4,4'-Bis-(2,6-di-methyl-4-hydroxyphenyl)-disulfid.
- 1.6 Alkyliden-Bisphenole, z.B. 2,2'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-4-ethylphenol), 2,2'-Methylen-bis-[4-methyl-6-(α -methyl-cyclohexyl)-phenol], 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-cyclohexylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(6-nonyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis-(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis-(6-tert-butyl-4-isobutylphenol), 2,2'-Methylen-bis-[6-(α -methylbenzyl)-4-nonylphenol],

- 2,2'-Methylen-bis-[6-(α,α -di-methylbenzyl)-4-nonylphenol], 4,4'-Methylen-bis-(2,6-di-tert-butylphenol), 4,4'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-1-2-methylphenol), 1,1-Bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methyl-phenyl)-butan, 2,6-Bis-(3-tert-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenol, 1,1,3-Tris-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methyl-phenyl)-butan, 1, 1-Bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-3-n-dodecylmercaptobutan, Ethylenglycol-bis-[3,3-bis-(3'-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)-butyrat], Bis-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methyl-phenyl)-dicyclo-pentadien, Bis-[2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-6-tert-butyl-4-methyl-phenyl]-tere-phthalat, 1,1-Bis-(3,5-dimethyl-2-hydroxyphenyl)-butan, 2,2-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-4-n-dodecylmercaptobutan, 1,1,5,5-Tetra-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-pentan.
- 1.7 O-, N- und S-Benzylverbindungen, z.B. 3,5,3',5'-Tetra-tert-butyl-4,4'-dihydroxy-dibenzylether, Octadecyl-4-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl-mercaptoacetat, Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-amin, Bis-(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-di-thioterephthalat, Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)sulfid, Isooctyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-mercaptoacetat.
- 1.8 Hydroxybenzylierte Malonate, z.B. Dioctadecyl-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzyl)-malonat, Di-octadecyl-2-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylbenzyl)-malonat, Didodecylmercaptoethyl-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonat, Di[4(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl], 2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonat.
- 1.9 Hydroxybenzyl-Aromaten, z.B. 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzo1, 1,4-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzot 2,4,6-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-phenol.
- 1.10 Triazinverbindungen, z.B. 2,4-Bis-octylmercapto-6(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)1,2,3-triazin, 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurat, 1,3,5-Tris(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-iso-cyanurat, 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylethyl)-

1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)hexahydro-
1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-di-cyclohexyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat.

- 5 1.11 Benzylphosphonate, z.B. Dimethyl-2,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Diethyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Dioctadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Dioctadecyl-5-tert-butyl-4-hydroxy-3-methylbenzylphosphonat, Ca-Salz des 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonsäure-monoethylesters.
- 10 1.12 Acylaminophenole, 4-Hydroxylaurinsäureamid, 4-Hydroxystearinsäureanilid, N-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-carbaminsäureoctylester.
- 15 1.13 Ester der β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Ethanol, Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexan-diol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis-(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapenta-decanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[222]-octan.
- 20 1.14 Ester der β -(5-tert-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Ethanol, Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 12-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris-
- 25 (hydroxy)-ethyl-isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thia-pentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2-22]octan.
- 30 1.15 Ester der β -(3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Ethanol, Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexan-diol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylen-glycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris-(hydroxy)-ethyl-iso-cyanurat, N,N'-Bis-(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3 Thiaundecanol, 3-Thiapenta-decanol, Trimethyl hexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-
- 35 phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[222]octan.

- 1.16 Ester der 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenylessigsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Ethanol, Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris(hydroxy)ethylisocyanurat, N,N-Bis-(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethyl-hexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-I-phospha-2,6,7-trioxabicyclo- [2-22]-octan.
- 1.17 Amide der β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, wie z.B. N,N'-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexamethylendiamin, N,N'-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-trimethylendiamin, N,N'-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin.

Weitere Additive, die in den erfindungsgemässen Dispersionen enthalten sein können, sind:

2. Metalldesaktivatoren, wie z.B. N,N' -Diphenyloxalsäurediamid, N-Salicylal-N'-salicyloylhydrazin, N,N'-Bis-(salicyloyl)-hydrazin, N,N'-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin, 3-Salicyloylamino- 1,2,4-triazol, Bis-(benzyliden)-oxalsäuredihydrazid, Oxanilid, Isophthalsäure-dihydrazid, Sebacinsäure-bis-phenylhydrazid, N,N'-Diacetyl-adipinsäure-dihydrazid, N,N'-Bis-salicyloyl-oxalsäure-dihydrazid, N,N'-Bis-salicyloyl-thiopropionsäure-dihydrazid.
3. Phosphite und Phosphonite, wie z.B. Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenyldialkylphosphite, Tris-(nonylphenyl)-phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearyl-pentaerythritdiphosphit, Tris-(2,4-di-tert-butylphenyl)-phosphit, Diisodecylpentaerythrit-diphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-isodecyloxy-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Tristearyl-sorbit-triphosphit, Tetrakis-(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenylen-diphosphonit, 6-Isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, 6-Fluor-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyl-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-methylphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methyl-phenyl)-ethylphosphit.

4. Peroxidzerstörende Verbindungen, wie z.B. Ester der β -Thio-dipropionsäure, beispielsweise der Lauryl-, Stearyl-, Myristyl- oder Tridecylester, Mercaptobenzimidazol, das Zinksalz des 2-Mercaptobenzimidazols, Zink-dibutyl-dithiocarbamat, Dioctadecyldisulfid, Pentaerythrit-tetrakis-(β -dodecylmercapto)-propionat.
5
5. Polyamidstabilisatoren, wie z.B. Kupfersalze in Kombination mit Jodiden und/oder Phosphorverbindungen und Salze des zweiwertigen Mangans.
6. Basische Co-Stabilisatoren, wie z.B. Melamin, Polyvinylpyrrolidon, Dicyandiamid,
10 Triallylcyanurat, Harnstoff-Derivate, Hydrazin-Derivate, Amine, Polyamide, Polyurethane, Alkali- und Erdalkalisalze höherer Fettsäuren, beispielsweise Ca-Stearat, Zn-Stearat, Mg-Behenat, Mg-Stearat, Na-Ricinoleat, K-Palmitat, Antimonbrenzcatechinat oder Zinnbrenzcatechinat.
- 15 7. Nukleierungsmittel, wie z.B. 4-tert-Butylbenzoesäure, Adipinsäure, Diphenyl-essigsäure.
8. Füllstoffe und Verstärkungsmittel, wie z.B. Calciumcarbonat, Silikate, Glasfasern, Asbest, Talk, Kaolin, Glimmer, Bariumsulfat, Metalloxide und -hydroxide, Russ,
20 Graphit.
9. Sonstige Zusätze, wie z.B. Weichmacher, Gleitmittel, Emulgatoren, Pigmente, optische Aufheller, Flammenschutzmittel, Antistatika, Treibmittel.

25

Die erfindungsgemässen hochkonzentrierten, wässrigen Dispersionen haben eine Lagerstabilität von mehr als 4 Wochen bei 50° C, was erfahrungsgemäss einer Lagerung bei Raumtemperatur von über 1 Jahr entspricht.

- 30 In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemässen wässrigen Dispersionen als weitere Komponente ein Biozid. Die Gegenwart eines Biozids erhöht die Lagerstabilität noch einmal erheblich, weil die Zersetzung (bzw. der teilweise Abbau) des Dispergators und/oder der Lichtschutzmittel durch Pilz- und/oder Bakterienbefall verhindert oder mindestens stark verlangsamt wird.

35

Biozide sind beispielsweise Verbindungen aus der Klasse der derivatisierten Isothiazolin-3-one. Diese werden in Form deren Lösungen, Emulsionen oder als synergistische Mischungen mit anderen Komponenten eingesetzt. Bevorzugt sind handelsübliche Biozide wie zum Beispiel die Handelsprodukte ACTICIDE® der Firma Thor oder PARMETOL® der Firma Schülke&Mayr.

Besonders bevorzugte wässrige Dispersionen gemäss der Erfindung haben einen Gehalt von 47-54 Gew.% Aktivstoff, 5-10 Gew.% Netzmittel, 5-10 Gew.% Lösungsvermittler, 0.2-3 Gew.% Ölsäure und < 1Gew.% Biozide, in 30-40 Gew.% Wasser.

Die erfindungsgemässen Stabilisator-Präparationen können hergestellt werden, indem der Stabilisator in Form eines Pulvers, Kompaktates oder Granulates in Gegenwart der Ölsäure, des Polyglykols und Dispergiermittels und/oder weiterer üblicher Zusatzstoffe dispergiert wird. Das Dispergiermittel und/oder Zusatzstoffe werden vorzugsweise zunächst mit der Ölsäure vermischt, der Stabilisator eingerührt und je nach Kornhärte des eingesetzten Stabilisators mit Rührwerken, Dissolvern, Rotor-Stator-Mühlen, Kugelmühlen, Rührwerkskugelmühlen, wie Sand- und Perlmühlen, Schnellmischern, Knetapparaturen oder Hochleistungspferlmühlen dispergiert. Die erhaltene Präparation wird gegebenenfalls mit Ölsäure weiter verdünnt.

Die erfindungsgemässen hochkonzentrierten, wässrigen Dispersionen werden in wässrigen Lackmassen eingearbeitet, wobei sie in Mengen von 0,3 bis 3 Gew.% der Gesamt Rezeptur eingesetzt werden und mit allen bekannten Bindemittel-Systemen kompatibel sind. Beispiele solcher Systeme sind wässrige Dispersionen, wässrige Emulsionen oder wässrige Lösungen eines Bindemittels auf der Basis von vernetzbarem Alkyd-Harz, Acryl-Harz, Polyester-Harz oder Polyurethan-Harz.

In den nachfolgenden Beispielen werden folgende Produkte eingesetzt:

30	UVA 1 = Tinuvin® 326	2-(2'-Hydroxy-3'-tert.butyl-5'-methylphenyl)-5-chlorobenzotriazol
	UVA 2 = Tinuvin® P	2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol
	UVA 3 = Tinuvin® 328	2-(2'-Hydroxy-3',5'-di-tert.amylphenyl)-benzotriazol
35	UVA 4 = Tinuvin® 329	Bis-[2-hydroxy-5-tert.octyl-3-(benzotriazol-2-yl)-phenyl]-methan

	UVA 5 = Cyasorb® 1164 P	2-[4,6-Bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin-2-yl]-5-(octyloxy)phenol
	UVA 6 = Tinuvin® 405	2-[4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin-2-yl]-5-[3-[(2-ethylhexyl)oxy]-2-hydroxypropoxy] phenol
5	UVA 7 = Tinuvin® 1577	2-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-hexyloxyphenol
	UVA 8 = Sanduvor® 3041	2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon
	UVA 9 = Uvinul® 3040	2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon
	UVA 10 = Sanduvor® 3035	2-Hydroxy-4-n-octyloxybenzophenon
	UVA 11 = Sanduvor® VSU	N-(2-Ethoxyphenyl)-N'-(2-ethylphenyl)-ethandiamid
10	UVA 12 = Sanduvor® EPU	N-(2-Ethoxy-5-tert.butylphenyl)-N'-(2-ethylphenyl)-ethandiamid
	UVA 13 = Cyasorb® UV-3638	2,2'-(1,4-Phenylen)bis[4H-3,1-benzoxazin-4-on]
	UVA 14	Zimtsäuremethylester
	UVA 15 = Uvinul® 3035	Ethyl-2-cyan-3,3-diphenylacrylat
15	UVA 16 = Hostavin® B-CAP	Tetraethyl-2,2'-(1,4-phenylen-dimethyliden)-bis-malonat
	UVA 17 = Cyasorb® UV-3346	Poly[(6-morpholino-s-triazine-2,4-diyl)[2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl]imino]-hexamethylene[(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino]]
20	HALS 1 = Tinuvin® 770	Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-sebacat
	HALS 2 = Tinuvin® 144	Bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)butylpropandioat
	HALS 3 = Sanduvor® PR-31	Propanedioic acid, [(4-methoxyphenyl)-methylene]-, bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinyl)ester
25	HALS 4 = Sanduvor® 3051	2,2,4,4-tetramethyl-7-oxa-3,20-diaza-dispiro-{5.1.11.2]heneicosan-21-on
	HALS 5 = Hostavin® N30	Polymer aus der Reaktion von 2,2,4,4-Tetramethyl-7-oxa-3,20-diaza-dispiro{5.1.11.2]heneicosan-21-on mit Epichlorhydrin
30	HALS 6 = Chimassorb® 944	Poly[(6-isooctylamino-s-triazine-2,4-diyl)[2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl]imino]-hexamethylene[(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino]]
35	HALS 7 = Chimassorb® 119	1,3,5-Triazine-2,4,6-triamine,N,N'''-[1,2-ethanediyl-bis[[[4,6-bis-[butyl(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperi-

	dinyl)amino]-1,3,5-triazine-2-yl]imino]-3,1-propanediyl]]bis[N',N''-dibutyl-N',N''-bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinyloxy)-4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy-1-oxy
HALS 8	
5	
Dispergator-Mischung M1	Oleyl-8-ethoxylat + Tetranatrium-N-(1,2-dicarboxyethyl)-N-octadecylsulfosuccinamat
Dispergator-Mischung M2	Oleyl-10-ethoxylat + Tetranatrium-N-(1,2-dicarboxyethyl)-N-octadecylsulfosuccinamat

10

Als Polyglykol wird ein Polyethylenglykolmonomethylether mit einer mittleren Masse im Bereich 470-530 g/mol eingesetzt.

BEISPIEL 1

15

In einer Vertikalmühle werden

10 Teilen Polyglykol

8.5 Teilen einer Dispergator-Mischung M1

1.0 Teilen Ölsäure und

20 0.2 Teilen eines Biozids in 32.3 Teilen Wasser gemischt.

Als dann werden 48 Teile UVA 1 hinzugefügt und wird die Mischung mit Glasperlen (Durchmesser 1 mm) 5-6 Stunden gemahlen, bis die Partikelgröße < 5 µm ist. Die so erhaltene Dispersion wird durch Filtration von den Perlen abgetrennt. Man erhält eine lagerstabile Dispersion (Viskosität 1.0 Pas).

25

BEISPIEL 2

Nach dem gleichen Verfahren werden

30 20 Teilen Polyglykol

6 Teilen Dispergator-Mischung M2

1.0 Teilen Ölsäure und

0.2 Teilen eines Biozids in 24.8 Teilen Wasser gemischt und 48 Teile UVA 1 hinzugefügt. Man erhält eine lagerstabile Dispersion (Viskosität 1.8 Pas).

35

BEISPIEL 3

Nach dem gleichen Verfahren werden

- 5 5 Teilen Polyglykol
 - 5 6 Teilen Dispergator-Mischung M2
 - 1.0 Teilen Ölsäure und
 - 0.2 Teilen eines Biozids in 39.8 Teilen Wasser gemischt und 48 Teile UVA 1
- hinzugefügt. Man erhält eine lagerstabile Dispersion (Viskosität 0.8 Pas).

10

BEISPIEL 4

Nach dem gleichen Verfahren werden

- 10 Teilen Polyglykol
 - 15 6 Teilen Dispergator-Mischung M2
 - 1.0 Teilen Ölsäure und
 - 0.2 Teilen eines Biozids in 30.8 Teilen Wasser gemischt und 52 Teile UVA 2
- hinzugefügt. Man erhält eine lagerstabile Dispersion (Viskosität 0.7 Pas).

20

BEISPIEL 5

Nach dem gleichen Verfahren werden

- 5 Teilen Polyglykol
 - 25 6 Teilen Dispergator-Mischung M2
 - 1.0 Teilen Ölsäure und
 - 0.2 Teilen eines Biozids in 39.8 Teilen Wasser gemischt und 48 Teile UVA 3
- hinzugefügt. Man erhält eine lagerstabile Dispersion (Viskosität 0.2 Pas).

30

BEISPIEL 6

Nach dem gleichen Verfahren werden

- 5 Teilen Polyglykol
- 35 6 Teilen Dispergator-Mischung M2
- 1.0 Teilen Ölsäure und

0.2 Teilen eines Biozids in 37.8 Teilen Wasser gemischt und 50 Teile UVA 4 hinzugefügt. Man erhält eine lagerstabile Dispersion (Viskosität 0.4 Pas).

5 **BEISPIELE 7 - 28**

Nach dem gleichen Verfahren werden entsprechend Beispiel 3 resp. 5 jeweils

- 5 Teilen Polyglykol
 - 6 Teilen Dispergator-Mischung M2
 - 1.0 Teilen Ölsäure und
 - 10 0.2 Teilen eines Biozids
- in 37.8 Teilen Wasser gemischt und 48 Teile der folgenden Stabilisatoren hinzugefügt:

- Beispiel 7 UVA 5
- Beispiel 8 UVA 6
- 15 Beispiel 9 UVA 7
- Beispiel 10 UVA 8
- Beispiel 11 UVA 9
- Beispiel 12 UVA 10
- Beispiel 13 UVA 11
- 20 Beispiel 14 UVA 12
- Beispiel 15 UVA 13
- Beispiel 16 UVA 14
- Beispiel 17 UVA 15
- Beispiel 18 UVA 16
- 25 Beispiel 19 HALS 1
- Beispiel 20 HALS 2
- Beispiel 21 HALS 3
- Beispiel 22 HALS 4
- Beispiel 23 HALS 5
- 30 Beispiel 24 HALS 6
- Beispiel 25 HALS 7
- Beispiel 26 UVA 17
- Beispiel 27 HALS 4 + HALS 8
- Beispiel 28 HALS 4 + UVA 11

NACHWEIS DER VERBESSERTEN LAGERSTABILITÄT

Je ein Muster der nach DE-OS 3511924 Beispiel 1 und Beispiel 2 dargestellten Dispersionen werden mit den Dispersionen nach den vorher beschriebenen Beispielen 22 bzw. 27 bezüglich deren Lagerstabilitäten bei Raumtemperatur und 50°C geprüft. Als

- 5 Mass für die Stabilität gilt die Zeit, nach welcher das Absetzen der Produkte beginnt:

	Lagerung bei Raumtemperatur	Lagerung bei 50°C
DE-OS 3511924 Beispiel 1 (Aktivstoffgehalt 32 Gew%)	8-9 Wochen	6 Wochen
Beispiel 22 (Aktivstoffgehalt 48 Gew%)	22 Wochen	18-19 Wochen
DE-OS 3511924 Beispiel 2 (Aktivstoffgehalt 32 Gew%)	12 Wochen	8-9 Wochen
Beispiel 27 (Aktivstoffgehalt 48 Gew%)	24 Wochen	20 Wochen

NACHWEIS DER VERBESSERTEN LAGERSTABILITÄT DURCH ZUGABE EINES BIOZIDS

- Beispiele 1 bis 6 werden wiederholt ohne dass ein Biozid-Anteils in der Rezeptur
 5 enthalten ist (Beispiele 1a bis 6a).
 Nach 6 monatiger Lagerung bei Raumtemperatur werden die Muster auf Pilz- und
 Bakterienbefall untersucht.
 Das verwendete Testsystem ist von der Firma Biotest Diagnostics GK-T/HS, welches
 die gleichzeitige Bestimmung der Gesamtkeimzahl/TTC auf der einen Seite und der
 10 Hefen und Schimmelpilze auf der anderen Seite zulässt. Die Dispersionen werden
 dazu langsam über beide Seiten der Indikatorenflächen getropft so daß die Flächen
 benetzt sind oder sie werden mit einer sterilen Impföse welche in die Dispersionen
 eingetaucht werden bestrichen. Anschliessend werden die Röhrchen verschlossen und
 im Brutschrank bei 30-35°C 3 – 5 Tage bebrütet. Die Auswertung der Indikatoren
 15 erfolgt gemäss der jeder Packung beiliegenden Anleitung durch Vergleich. Sind nach
 der entsprechenden Brutzeit mehr als 10^2 KBE/ml (KBE = Kolonienbildende Einheiten)
 vorhanden, so ist eine starke Kontamination der Dispersion gegeben welche einen
 stark negativen Einfluß auf die weitere Lagerstabilität der Dispersion haben kann
 (Abbau des Dispergators).

20

Mit Biozid	KBE	Ohne Biozid	KBE
Beispiel 1	$< 10^2$	Beispiel 1a	$\geq 10^5$
Beispiel 2	$< 10^2$	Beispiel 2a	$> 10^4$
Beispiel 3	$< 10^2$	Beispiel 3a	$> 10^3$
Beispiel 4	$< 10^2$	Beispiel 4a	$> 10^3$
Beispiel 5	$< 10^2$	Beispiel 5a	$> 10^4$
Beispiel 6	$< 10^2$	Beispiel 6a	$> 10^3$

APPLIKATIONSBEISPIEL

Ein auf Wasser basierendes Harzsystem bestehend aus einer Styrol-modifizierten Acrylat-Emulsion wird folgendermassen hergestellt: Eine Mischung bestehend aus

- 5 106.0 Teile Butylglycol und
 132.1 Teilen entmineralisiertes Wasser

wird unter gutem Rühren langsam zu

- 761.9 Teilen Neocryl® XK-62 (Avecia)
zugegeben.

10

Dieses System dient in den weiteren Versuchen als Basismaterial zur Prüfung der in den Beispielen genannten Dispersionen z. B. bezüglich Klarlöslichkeit, was auf eine gute Kompatibilität und Verteilung schliessen lässt.

- 15 Die so stabilisierten "Lacke" werden mit einer Rakel (Filmbreite 80 mm) mit 100 µm Nassfilmdicke auf hochtransparenten Polyesterfolien und/oder mattschwarz pigmentierten LENETA-Charts aufgetragen und bei 50°C und 80°C im Umluftofen getrocknet. Anschliessend werden die Polyesterfolien auf Transparenz begutachtet, die LENETA-Charts hinsichtlich eventuell auftretendes Ausblühverhalten, was einen Hinweis auf
- 20 Inkompatibilität und Sättigung im Lack darstellt.

APPLIKATION IN EINEM WÄSSRIGEN 2K-PUR KLARLACK FÜR OEM-ANWENDUNGEN

25

Die Polyol-Komponente wird auf Basis der folgenden Bestandteile zusammengesetzt.

- | | | | |
|----|---------------------------|-------|--------------|
| | Bayhydrol® VP LS 2271 | 28.33 | (Bayer) |
| | Bayhydrol® VP LS 2231 | 31.03 | (Bayer) |
| 30 | Byk® 345 Lieferform | 0.29 | (Byk Chemie) |
| | Byk® 333 25%-ig in Wasser | 0.28 | (Byk Chemie) |
| | Dest. Wasser | 12.86 | |

Die Polyolkomponente wird intensiv per Hand oder Schnellrührer (1000 rpm) verrührt.

- 35 Das Vermischen der Einzelbestandteile sollte in der vorgegebenen Reihenfolge geschehen.

HÄRTERKOMPONENTE

Desmodur® N 3600 17.28 (Bayer)
 Butylglycolacetat / Solvesso® 100 (1 : 1) 7.33 (Exxon Mobile)

5

Die in den Beispielen beschriebenen Dispersionen werden vor der Vermischung mit der Härterkomponente zur Polyolkomponente gegeben. Dazu sollte die Vermischung mit der Härterkomponente frühestens 12 Stunden nach der Herstellung der Polyolkomponente erfolgen. Die Vermischung der Polyolkomponente mit der Härterkomponente erfolgt in 2 Schritten:

10

- 1) durch Herstellung einer Voremulsion durch Verrühren der Komponenten per Hand oder
- 2) Laborrührer

15

Die Endvermischung erfolgt durch Strahldispersgierung bei 50 bar (z. B. Airlesspumpe Merkur 060.020-DP F, Fa. Walther/Wuppertal) oder mit Hilfe eines Dispermaten (5 min bei 2000 rpm).

20

Vergleichsversuche durch Zugabe flüssiger HALS-Stabilisatoren auf Basis von Butylglykol zur Harzlösung:

Tinuvin® 292 (Ciba) starkes gellieren nach kurzer Zeit
 Sanduvor® 3052 (Clariant) starkes gellieren nach kurzer Zeit

25

APPLIKATION IN EINEM SOFTFEEL-LACK

Der Softfeel-Lack wird wie folgt hergestellt:

Position	Rohmaterial	Menge	Beschreibung
1	CUR 21	54.70	Bindemittel (Alberdingk-Boley)
2	Byk 024	0.60	Entschäumer (Byk Chemie)
3	Dow Corning 67	0.40	Netzmittel (Dow Corning)
4	Byk 044	0.20	Entschäumer (Byk Chemie)
5	Worlée-Pol 1181/03	5.00	Polyester (Worlée)
6a	Butylglycol*	3.50	Lösungsmittel (BASF)
6b	Wasser*	30.00	Lösungsmittel

7	Acematt TS-100	1.50	Mattierungsmittel (Degussa)
8	DSX 1514	0.10	Rheologie Additiv (Cognis)
9	Colanyl schwarz N230	4.00	Pigmentpräparation (Clariant)
		100.00	

* = Vor dem Einsatz mischen!

Zu diesem Lack werden 0.5 Gew.% der oben beschriebenen Dispersionen zugegeben.

- 5 Die so stabilisierten "Lacke" werden mit einer Rakel (Filmbreite 80 mm) mit 100 µm Nassfilmdicke auf hochtransparenten Polyesterfolien aufgetragen und bei Raumtemperatur und bei 50°C im Umluftofen getrocknet. Anschliessend werden die Polyesterfolien auf Transparenz geprüft.

PATENTANSPRÜCHE

1. Hochkonzentrierte, lagerstabile wässrige Dispersionen eines Lichtschutzmittels
5 oder eines Gemisches eines Lichtschutzmittels und eines Antioxidants, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Aktivstoffgehalt von mehr als 47 Gew.% aufweisen und zumindest ein nichtionisches Netzmittel als Dispergator und ein Polyglykol als Lösungsvermittler, sowie 0,2 bis 5 Gew.% Ölsäure als Fließverbesserer enthalten.
10
2. Wässrige Dispersionen gemäss Anspruch 1, wobei das Lichtschutzmittel oder das Gemisch eines Lichtschutzmittels und eines Antioxidants einen Schmelzpunkt von mindestens 35°C aufweist.
15
3. Wässrige Dispersionen gemäss Ansprüche 1 oder 2, wobei der Aktivstoffgehalt 47-57 Gew.% beträgt.
20
4. Wässrige Dispersionen gemäss Ansprüchen 1, 2 oder 3, wobei diese eine Viskosität von 0,01 bis 2 Pa s aufweisen.
- 25 5. Wässrige Dispersionen gemäss Ansprüche 1 bis 4, die neben den nichtionischen Netzmitteln ein anionisches Netzmittel enthalten.
6. Wässrige Dispersionen gemäss Ansprüche 1 bis 5, worin die Aktivstoffe eine
30 Partikelgrösse von $D_{50} < 5 \mu\text{m}$ aufweisen, bevorzugt von $D_{50} = 0,5\text{-}2 \mu\text{m}$ und $D_{90} < 3,5 \mu\text{m}$ aufweisen.
7. Wässrige Dispersionen gemäss Ansprüche 1 bis 6 mit einer Lagerstabilität von
35 mehr als 4 Wochen bei 50° C.

8. Wässrige Dispersionen gemäss Ansprüche 1 bis 7 dadurch gekennzeichnet, dass sie als weitere Komponente ein Biozid enthalten.
- 5 9. Wässrige Dispersionen gemäss Ansprüche 1 bis 7 mit einem Gehalt von
47-54 Gew.% Aktivstoff,
5-10 Gew.% Netzmittel (als Dispergator),
5-10 Gew.% Polyglykol (als Lösungsvermittler),
0,2-3 Gew.% Ölsäure (als Fließverbesserer),
10 < 1 Gew.% Biozide
in 30-40 Gew.% Wasser.
- 15 10. Verfahren zur Verbesserung der Lagerstabilität von wässrigen Dispersionen
eines Lichtschutzmittels oder eines Gemisches eines Lichtschutzmittels und
eines Antioxidants, dadurch gekennzeichnet, dass in einem ersten Schritt ein
Dispergiermittel und/oder weitere Zusatzstoffe mit Ölsäure vermischt werden und
in einem zweiten Schritt das Lichtschutzmittel oder das Gemisch eines
Lichtschutzmittels und eines Antioxidants, in Form eines Pulvers, Kompaktates
20 oder Granulates zugegeben wird und dann in Gegenwart der Ölsäure, des
Dispergiermittels und eines Polyglykols, sowie eventuell weiteren Zusatzstoffe
dispergiert wird.
- 25 11. Verwendung der wässrigen Dispersionen gemäss einem der vorhergehenden
Ansprüche 1 bis 9, bei der Herstellung von Lackmassen.
- 30 12. Lackmassen, in Form einer wässrigen Dispersion, die eine wässrige Dispersion
gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9 und eine wässrige Dispersion, eine
wässrige Emulsion oder eine wässrige Lösung eines Bindemittels auf der Basis
von vernetzbarem Alkyd-Harz, Acryl-Harz, Polyester-Harz oder Polyurethan-Harz
enthalten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/IB2004/001172

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09K15/00 C09D7/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09K C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 2 187 746 A (SANDOZ LTD) 16 September 1987 (1987-09-16) page 1, line 5 - line 6 page 1, line 15 - line 50 page 2, line 3 - line 4 example 1	1-12
A	DE 35 11 924 A (SANDOZ AG) 24 October 1985 (1985-10-24) cited in the application page 7, paragraph 1 page 10, paragraph 2 page 12, paragraph 2 page 13, paragraph 3 - page 14, paragraph 2 examples 1,3	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 July 2004

Date of mailing of the international search report

05/08/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Matthijssen, J-J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/IB2004/001172

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 199 46 519 A (BASF AG) 16 August 2001 (2001-08-16) page 2, line 64 - page 3, line 5 page 3, line 33 - line 43 page 7, line 25 - line 31 page 7, line 49 - line 50 page 8, line 55 - line 59	1-12
A	US 5 030 670 A (WOLF RAINER ET AL) 9 July 1991 (1991-07-09) column 1, line 7 - line 27 column 4, line 40 - column 5, line 50 example 1	1-12
A	US 5 772 920 A (MURA JEAN-LUC ET AL) 30 June 1998 (1998-06-30) column 1, line 25 - line 40 column 2, line 1 - line 7 column 2, line 18 - line 24 column 2, line 47 - line 60 column 4, line 8 - line 20	1-12
A	WO 99/48997 A (CIBA SC HOLDING AG ; DREWES ROLF (DE); KROEHNKE CHRISTOPH (DE)) 30 September 1999 (1999-09-30) page 50, line 1 - line 4 claims 1,9,13	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No
PCT/IB2004/001172

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2187746	A	16-09-1987	BR 8701161 A	12-01-1988
			CH 672137 A5	31-10-1989
			DE 3706915 A1	17-09-1987
			ES 2007602 A6	01-07-1989
			FR 2595730 A1	18-09-1987
			HK 79592 A	23-10-1992
			IT 1216797 B	14-03-1990
			JP 62223383 A	01-10-1987
			ZA 8701858 A	26-10-1988
DE 3511924	A	24-10-1985	CH 665216 A5	29-04-1988
			DE 3511924 A1	24-10-1985
			FR 2562904 A1	18-10-1985
			GB 2157294 A , B	23-10-1985
			IT 1229076 B	17-07-1991
			JP 1943580 C	23-06-1995
			JP 6067470 B	31-08-1994
			JP 60255139 A	16-12-1985
			US 5030670 A	09-07-1991
			US 4780494 A	25-10-1988
DE 19946519	A	16-08-2001	DE 19946519 A1	16-08-2001
			WO 0123498 A1	05-04-2001
US 5030670	A	09-07-1991	CH 665216 A5	29-04-1988
			DE 3511924 A1	24-10-1985
			FR 2562904 A1	18-10-1985
			GB 2157294 A , B	23-10-1985
			IT 1229076 B	17-07-1991
			JP 1943580 C	23-06-1995
			JP 6067470 B	31-08-1994
			JP 60255139 A	16-12-1985
			US 4780494 A	25-10-1988
US 5772920	A	30-06-1998	AT 201244 T	15-06-2001
			BR 9609728 A	11-05-1999
			DE 69612853 D1	21-06-2001
			DE 69612853 T2	18-10-2001
			DK 842319 T3	27-08-2001
			WO 9703242 A1	30-01-1997
			EP 0842319 A1	20-05-1998
			ES 2158328 T3	01-09-2001
			JP 11508935 T	03-08-1999
WO 9948997	A	30-09-1999	AU 3331399 A	18-10-1999
			WO 9948997 A1	30-09-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In Nationales Aktenzeichen
F./IB2004/001172

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09K15/00 C09D7/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C09K C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 2 187 746 A (SANDOZ LTD) 16. September 1987 (1987-09-16) Seite 1, Zeile 5 - Zeile 6 Seite 1, Zeile 15 - Zeile 50 Seite 2, Zeile 3 - Zeile 4 Beispiel 1	1-12
A	DE 35 11 924 A (SANDOZ AG) 24. Oktober 1985 (1985-10-24) in der Anmeldung erwähnt Seite 7, Absatz 1 Seite 10, Absatz 2 Seite 12, Absatz 2 Seite 13, Absatz 3 - Seite 14, Absatz 2 Beispiele 1,3	1-12

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
 - *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 - *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 - *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 - *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 - *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
 - *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
 - *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
 - *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
 - *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 27. Juli 2004	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 05/08/2004
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Matthijssen, J-J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/IB2004/001172

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 199 46 519 A (BASF AG) 16. August 2001 (2001-08-16) Seite 2, Zeile 64 - Seite 3, Zeile 5 Seite 3, Zeile 33 - Zeile 43 Seite 7, Zeile 25 - Zeile 31 Seite 7, Zeile 49 - Zeile 50 Seite 8, Zeile 55 - Zeile 59 -----	1-12
A	US 5 030 670 A (WOLF RAINER ET AL) 9. Juli 1991 (1991-07-09) Spalte 1, Zeile 7 - Zeile 27 Spalte 4, Zeile 40 - Spalte 5, Zeile 50 Beispiel 1 -----	1-12
A	US 5 772 920 A (MURA JEAN-LUC ET AL) 30. Juni 1998 (1998-06-30) Spalte 1, Zeile 25 - Zeile 40 Spalte 2, Zeile 1 - Zeile 7 Spalte 2, Zeile 18 - Zeile 24 Spalte 2, Zeile 47 - Zeile 60 Spalte 4, Zeile 8 - Zeile 20 -----	1-12
A	WO 99/48997 A (CIBA SC HOLDING AG ; DREWES ROLF (DE); KROEHNKE CHRISTOPH (DE)) 30. September 1999 (1999-09-30) Seite 50, Zeile 1 - Zeile 4 Ansprüche 1,9,13 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In ionales Aktenzeichen

PCT/IB2004/001172

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 2187746	A	16-09-1987	BR 8701161 A	12-01-1988
			CH 672137 A5	31-10-1989
			DE 3706915 A1	17-09-1987
			ES 2007602 A6	01-07-1989
			FR 2595730 A1	18-09-1987
			HK 79592 A	23-10-1992
			IT 1216797 B	14-03-1990
			JP 62223383 A	01-10-1987
			ZA 8701858 A	26-10-1988
DE 3511924	A	24-10-1985	CH 665216 A5	29-04-1988
			DE 3511924 A1	24-10-1985
			FR 2562904 A1	18-10-1985
			GB 2157294 A ,B	23-10-1985
			IT 1229076 B	17-07-1991
			JP 1943580 C	23-06-1995
			JP 6067470 B	31-08-1994
			JP 60255139 A	16-12-1985
			US 5030670 A	09-07-1991
			US 4780494 A	25-10-1988
DE 19946519	A	16-08-2001	DE 19946519 A1	16-08-2001
			WO 0123498 A1	05-04-2001
US 5030670	A	09-07-1991	CH 665216 A5	29-04-1988
			DE 3511924 A1	24-10-1985
			FR 2562904 A1	18-10-1985
			GB 2157294 A ,B	23-10-1985
			IT 1229076 B	17-07-1991
			JP 1943580 C	23-06-1995
			JP 6067470 B	31-08-1994
			JP 60255139 A	16-12-1985
			US 4780494 A	25-10-1988
US 5772920	A	30-06-1998	AT 201244 T	15-06-2001
			BR 9609728 A	11-05-1999
			DE 69612853 D1	21-06-2001
			DE 69612853 T2	18-10-2001
			DK 842319 T3	27-08-2001
			WO 9703242 A1	30-01-1997
			EP 0842319 A1	20-05-1998
			ES 2158328 T3	01-09-2001
			JP 11508935 T	03-08-1999
WO 9948997	A	30-09-1999	AU 3331399 A	18-10-1999
			WO 9948997 A1	30-09-1999